

JP 63 231331A2(HITACHI LTD) 27 September 1988(27.09.88) Patents
abstract of Japan

Abstract

PURPOSE: To permit formation of fine patterns having excellent resolution, sensitivity and oxygen plasma resistance by using a photosensitive resin composition essentially consisting of a specific alkali soluble organized silicone polymer and photosensitive dissolution inhibitor on top of two-layered resists.

CONSTITUTION: The photosensitive resin composition essentially consisting of the alkali soluble polyorganosylsesquioxane polymer, of which the whole or part of the side chains are an organized group having a phenolic hydroxyl group, and the photosensitive dissolution inhibitor such as, for example, o-quinonediazide, is used for the 2nd resist layer 3 in a two-layer resist method consisting in providing the 1st resist layer 2 and the 2nd resist layer 3 successively on a substrate 1 and subjecting the layer 3 to exposing and developing to form a pattern exposed the desired part of the layer 2 dry etching the exposed part of the layer 2 to form the fine patterns. Such composition is the positive type resist having the excellent resolution, sensitivity and oxygen plasma resistance, by which the fine patterns of submicron order having a high aspect ratio are obtained with high accuracy. In addition, the currently used alkali development method is usable as it is. This method is thus favorable in practicable use.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-231331

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)9月27日

G 03 C 1/00
1/72
H 01 L 21/30

3 0 4
3 3 1
3 6 1

7267-2H
7267-2H
S-7376-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

⑭ 発明の名称 微細パターン形成方法

⑮ 特 願 昭62-65205

⑯ 出 願 昭62(1987)3月19日

⑰ 発 明 者 杉 山 寿 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内
⑰ 発 明 者 井 上 隆 史 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内
⑰ 発 明 者 水 島 明 子 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内
⑰ 発 明 者 名 手 和 男 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内
⑰ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
⑰ 代 理 人 弁理士 富田 和子

明 細 書

1. 発明の名称

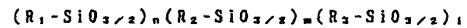
微細パターン形成方法

2. 特許請求の範囲

1. 基板上に第1レジスト層を設け、この第1レジスト層の上に第2レジスト層を形成し、この第2のレジスト層を光により所望の部分を露光し、現像して第1レジスト層の所望の部分が露出したパターンを形成し、露出した第1レジスト層の部分をドライエッチングにより除去することによって微細パターンを形成する方法において、側鎖のすべてあるいは一部がフェノール性水酸基を有する有機基であるアルカリ可溶性ポリオルガノシルセスキオキサン系重合体と感光性溶解阻害剤とを主成分として含有する組成物を、上記第2レジスト層形成用感光性樹脂組成物として用いることを特徴とする微細パターン形成方法。

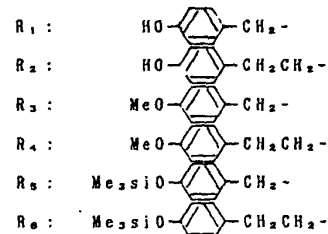
2. 上記アルカリ可溶性ポリオルガノシルセスキオキサン系重合体が下記一般式(1)で表わされ

るものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の微細パターン形成方法。



(但し、一般式(1)中の R_1 、 R_2 はフェノール性水酸基を有する有機基、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 はフェノール性水酸基を含まない有機基である。また、 n 、 m はゼロを含む正の整数であるが、共にゼロになる場合を除く。 l 、 o 、 p 、 q はゼロを含む正の整数で、 $(n+m)/(n+m+1+o+p+q) > 0.4$ を満たさなければならない。)

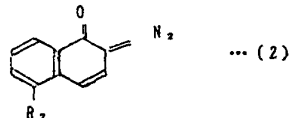
3. 上記一般式(1)中の側鎖が下記



であることを特徴とする特許請求の範囲第2項

記載の微細パターン形成方法。

4. 前記感光性溶解阻害剤が α -キノンジアジド類であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の微細パターン形成方法。
5. 上記 α -キノンジアジド類が、下記一般式(2)で表わされる1, 2-ナフトキノンジアジド類であることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の微細パターン形成方法。



(但し、一般式(2)の R_7 は一価の有機基である。)

6. 上記露出した第1レジスト層の部分を除去するドライエッチングを、酸素プラズマにより行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の微細パターン形成方法。
7. 上記第2レジスト層形成用感光性樹脂組成物を、アルカリ可溶性ポリオルガノシルセスキオ

グを施すべき半導体基板表面には、フォトリソグラフィ工程において無視できない凹凸が現われるようになってきた。このような凹凸が、フォトレジストを通過した露光光を乱反射し、本来露光すべきでない部分が照射される現象が生じる。また、下地基板からの反射光と入射光の干渉に基づく定在波が発生する。

これらの効果はいずれも解像度の低下をもたらす要因となるため、単層のレジストを用いる従来法では、実素子上において高解像度の微細加工を行なうことが困難となってきた。

以上のような問題を解決する目的で、種々の多層レジスト法が提案され、最近になって基板上に在来のフォトレジストを用いて第1レジスト層を形成して下地の凹凸を平坦化し、この上に有機ケイ素ポリマからなる光および放射線感応性高分子で第2レジスト層を形成する二層レジスト法が活発に研究されている(例えば、E. Ong and E. L. Hu, Solid State Technology, 160(1984))。

このような二層レジスト法を用いたリソグラ

キサン系重合体を70~100重量%含有するベースポリマ70~95重量%と、感光性溶解阻害剤30~5重量%とから組成し、有機溶剤に溶解した形で適用することを中心とする特許請求の範囲第1項記載の微細パターン形成方法。

8. 上記ベースポリマが0~30重量%の被膜形成助剤を含有する特許請求の範囲第7項記載の微細パターン形成方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、微細パターン形成方法に関し、特に、超LSI、超高速トランジスタ、磁気バブルメモリ等の製造において、サブミクロンレベルの微細レジストパターンを形成する方法に関する。

[従来の技術]

近年、半導体素子等の集積度の著しい向上に伴ない、線幅や間隔が極めて小さいパターンを高精度で形成する方法が望まれている。

集積度の向上に伴なって、半導体素子等においては多層配線構造が増々必要となり、パターンニ

フィプロセスの概略を第1図に示す。まず、第1図(a)のように半導体基板1上に第1レジスト層2、第2レジスト層3を設け、第2レジスト層3の所定の部分に光または放射線を照射した後、現像により第1図(b)のようにパターンを形成し、次いで酸素プラズマにより処理すると、第2レジスト層3の残っている部分は表面が SiO_2 化してエッチングが進行せず、一方第1レジスト層2が露出した部分では、第1レジスト層が酸化的にエッチング除去されて、第1図(c)の状態となる。

このようにすれば、下地基板の凹凸は平坦化され、第2レジスト層は、薄く均一となるため、理想的な露光条件となり、高解像度のパターン転写が期待される。

以上のような二層レジスト法を用いて、高解像度を達成するためには、以下の条件が必須である。

- (1) 第1レジスト層が第2レジスト層の露光に用いる光を十分に吸収し、下地からの反射および

定在波の影響が第2レジスト層に及ばないこと。

(2) 第1レジスト層と第2レジスト層の酸素プラズマによるエッチングレート比が十分に大きいこと。

(3) 第1レジスト層が、第2レジスト層の塗布溶剤、現像溶剤、リンス溶剤によって侵されないこと。

(4) 第1レジスト層は基板のドライエッチングに耐えること。

上記のような二層レジスト法を実現することを目的として、現在までに第2レジスト層用材料として様々なレジスト材料が提案されている(例えば、E. Reichmanis, G. Smolinsky, and C. W. Wilkins, Jr., Solid State Technology 130 (1985))。これらの材料は、いずれも有機ケイ素ポリマを含有し、材料中のSi原子が酸素プラズマ処理時にSiO₂化してレジスト表面に酸素プラズマ耐性膜を形成する。この性質を利用して、第1図のように第1レジスト層を加工する。さて、このような有機ケイ素系レジストは、今までのところ

大部分がネガ形レジストであり、感光域もDeep UV、X線、電子線に限られているため、用途が限定されている。またネガ形レジストの場合には、一般に照射部分が高度に架橋するため、プロセス終了時の剥離が難しいというプロセス上の問題もかかえている。一方、ポジ形レジストも数種知られているが、やはり多くは感光域がDeep UV、X線、電子線に限られている。また、第1図(b)から(c)に至るO₂RIE(O₂リアクティブイオンエッチング、即ち酸素プラズマによる反応性イオンエッチング)のプロセスにおいて、第2レジスト層から第1レジスト層へのパターン変換差をできるだけ小さく抑えるためには、第2レジスト層に対して極めて高い酸素プラズマ耐性が要求されるが、既存のポジ形レジストでこの要求を満たすものは認められない。

以上のように、実用性の観点からは既知の有機ケイ素系レジストは、二層レジスト法の上層レジスト(第1図の第2レジスト層)としてはまだ十分とは言えず、大幅な改良を必要としている。

現行の半導体プロセスのリソグラフィ工程においては、原理的に解像度、耐ドライエッチ性に優れたアルカリ現像ポジ形レジストが主流となっており、今後ともこの傾向が持続するものと考えられる。従って、実用性の点も考慮に入れば、二層レジストプロセスとしては、解像度・感度・酸素プラズマ耐性にすぐれ、なおかつアルカリ現像形であるポジ形レジストを上層レジストとして用いるプロセスが最も有望である。

[発明が解決しようとする問題点]

以上のように、従来の二層レジスト法では、解像度・感度・感光波長域ならびに上層から下層へのパターン転写精度のすべての条件を満足するものは得られていない。

本発明の目的は、解像度・感度および酸素プラズマ耐性に極めて優れたアルカリ現像性ポジ形有機ケイ素レジストを上層レジストとして用いることにより、上記各条件を満足するとともに、極めて実用性に優れた二層レジスト法を提供することにある。

[問題点を解決するための手段]

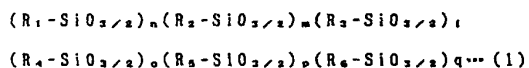
上記目的を達成するために、発明者らは種々の材料を検討した結果、ある種のアルカリ可溶性有機ケイ素ポリマと感光性溶解阻害剤を主成分とする感光性樹脂組成物を、上記第2レジスト層として用いる方法が有力であることを見出し、本発明を成すに至った。

二層レジスト法では、第2レジスト層として、感光性と酸素プラズマ耐性の両方を兼ね備えた高分子材料を用いる必要がある。そのような材料としては、分子中に金属原子を含む有機金属ポリマが使え。と言うのは、一般に有機金属ポリマ被膜は、酸素プラズマ処理によってポリマ中の金属元素に由来する金属酸化物膜を表面に形成し、この酸化物膜が酸素プラズマに対して著しい耐性を持つからである。しかし、有機金属ポリマそのものに感光性を付与することは、困難であった。そこで、種々の可能性を検討の結果、酸素プラズマ耐性と感光性をそれぞれ別々の物質に受け持たせ、両者を混合して得られる組成物を第2レジス

ト層として用いる方法が有効であることを見出した。即ち、アルカリ可溶性有機金属ポリマと感光性溶解阻害剤の混合物からなる塗膜では、照射部分のみがアルカリ現像液に選択的に可溶化し、ポジ形のレジストパターンが得られることを見出した。次いでこのようなポジレジストパターンを上記と同様にして、適当な有機高分子材料被膜の上に形成し、0.5 R I E 処理を施したところ、第1図(b)から(c)のように、下層の有機高分子材料被膜がエッチングされ、上層から下層へ精度よくパターン転写されることを確認した。

すなわち、本発明は、基板上に第1レジスト層を設け、この第1レジスト層の上に第2レジスト層を形成し、この第2のレジスト層を光により所望の部分を露光し、現像して第1レジスト層の所望の部分が露出したパターンを形成し、露出した第1レジスト層の部分をドライエッチングにより除去することによって微細パターンを形成する方法において、側鎖のすべてあるいは一部がフェノール性水酸基を有する有機基であるアルカリ可

属ポリマとして、種々の有機ケイ素ポリマを検討した結果、アルカリ可溶性ポリオルガノシルセスキオキサン系重合体が好ましく、特に、下記一般式(1)で表わされるアルカリ可溶性ポリオルガノシルセスキオキサン系重合体があらゆる特性において優れていることが明らかとなった。



ここで、一般式(1)中の R_1 、 R_2 はフェノール性水酸基を有する有機基で、例えば、フェノールやカテコールあるいはその異性体を有する $C_1 \sim C_6$ のアルキル基等であるが、さらに好ましくは、フェノールやカテコールを有する $C_1 \sim C_6$ のアルキル基がよい。また、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 はフェノール性水酸基を含まない有機基であり、特に、これらに関しては制限はない。 n 、 m はゼロを含む正の整数であるが、共にゼロになる場合を除く。1、 o 、 p 、 q はゼロを含む正の整数で、充分なアルカリ可溶性を得るためには $(n+m)/(n+m+1+o+p+q) > 0.4$ を満たさなければならな

る。即ち、アルカリ可溶性有機金属ポリマと感光性溶解阻害剤とを主成分として含有する組成物を、上記第2レジスト層形成用感光性樹脂組成物として用いるものである。

アルカリ可溶性有機金属ポリマ

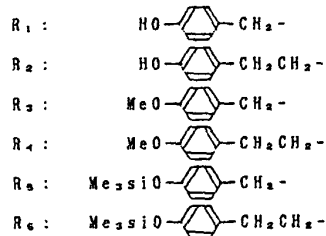
本発明に使用する感光性樹脂組成物の主成分の一つであるアルカリ可溶性有機金属ポリマについて詳述する。

アルカリ可溶性有機金属ポリマは、その役割から考えて、酸素プラズマとの接触によって効率よく緻密な金属酸化物へと変換されることが望ましく、そのために金属元素は、ポリマ側鎖に存在するよりはポリマ主鎖に含まれていた方が有利である。また金属元素としては、Si、Ge、Sn、Ti等が考えられるが、原料の入手、合成の容易さ、安全性等を考慮すると、Siが最も有力である。有機金属ポリマにアルカリ可溶性を付与するためには、ポリマ側鎖にフェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性基を導入すればよい。

以上のような観点から、アルカリ可溶性有機金

い。

上記一般式(1)中の側鎖は、具体的には、例えば



である。

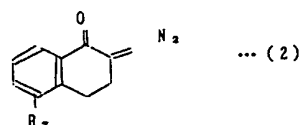
これらのアルカリ可溶性ポリオルガノシルセスキオキサン系重合体は、アルカリ溶液、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液や水酸化ナトリウム水溶液等に可溶である一方、汎用有機溶剤、例えば、アルコール系、エーテル系、アミド系、ケトン系、エステル系あるいはセロソルブ系等の有機溶剤にも容易に溶解する。また、これらのアルカリ可溶性ポリオルガノシルセスキオキサン系重合体は、酸素プラズマ中でほとんど膜べりせず、極めて高いドライエッチング耐性を示

す。

感光性溶解阻害剂

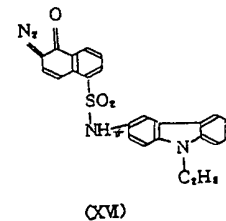
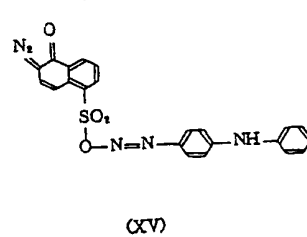
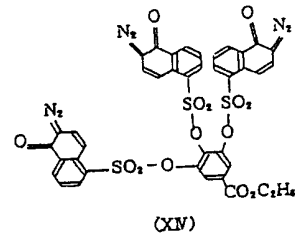
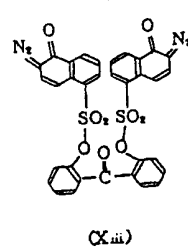
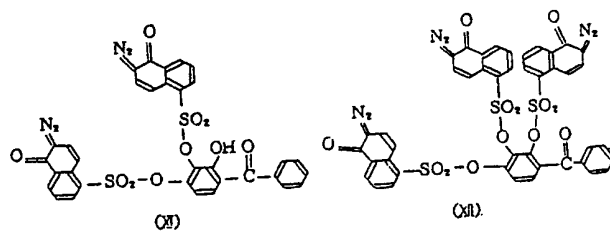
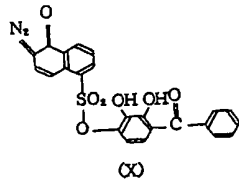
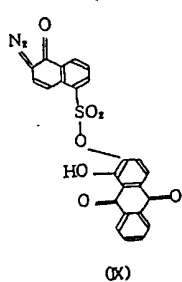
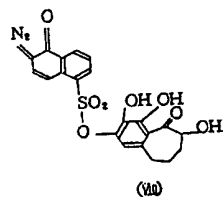
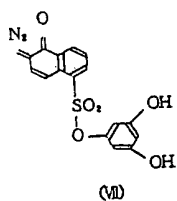
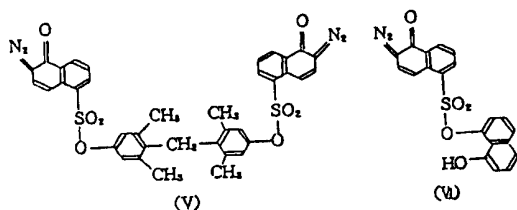
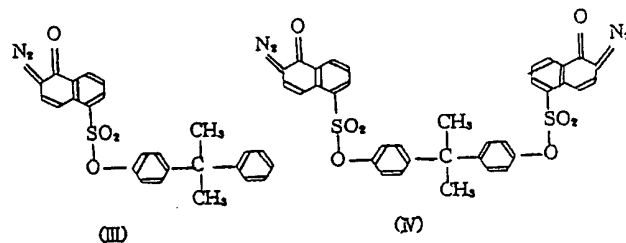
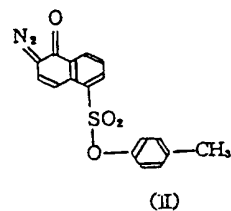
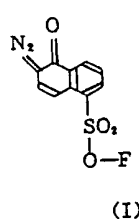
次に、本発明に使用する感光性樹脂組成物のもう一つの主成分である感光性溶解阻害剤について述べる。

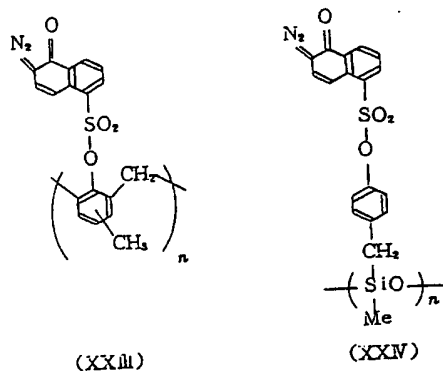
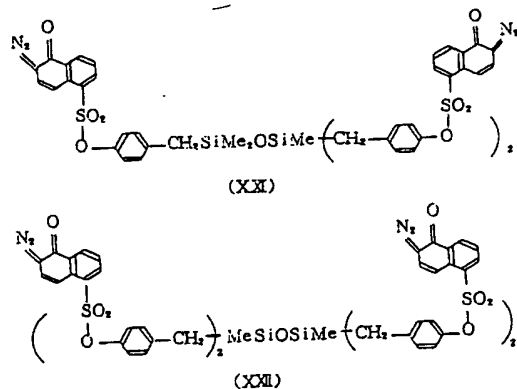
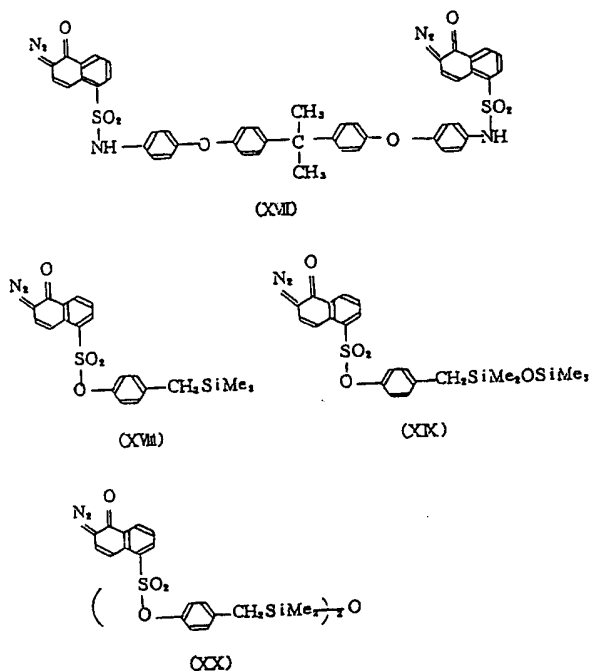
アルカリ現像形の感光性樹脂組成物における感光性溶解阻害剤の役割は、未露光部においてはアルカリ可溶性有機ケイ素ポリマのアルカリ溶解性を阻害する作用をし、一方露光部においては、光分解によりアルカリ可溶性の化合物に変化するかあるいはアルカリ溶解阻害効果を失い、露光部をアルカリ可溶性にすることである。本発明に関する感光性溶解阻害剤としては、 α -ニトロベンジルエステル、ジアゾメルドラム酸、 α -キノンジアジド類等が使用できるが、特に300nm以上のUV光に感光するものとしては、1, 2-ナフトキノンジアジド類が有効である。1, 2-ナフトキノンジアジド類としては、下記一般式(2)で表わされるものが好ましい。



(但し、 R_7 は一価の有機基である。)

具体的には、例えば、以下に示す (I) ~ (XXIV) の化合物が挙げられる。





次に、上記感光性樹脂組成物を用いて、本発明の二層レジスト法により微細パターンを形成する方法について説明する。

アルカリ可溶性有機ケイ素ポリマ（これらのポリマは単独あるいは混合物の形で用いても差し支えない。）を70～100重量％含有するベースポリマ70～95重量％（アルカリ可溶性有機ケイ素ポリマに、例えばノボラック樹脂のような被膜形成助剤になるポリマを0～30重量％の範囲で混合することができる。一般的には、この範囲を超えると、酸素プラズマ耐性の点で好ましくない。）と感光性溶解阻害剤30～5重量％（この範囲を超える量の感光性溶解阻害剤を用いた場合には、一般的に、感度・酸素プラズマ耐性の点で好ましくない。なお感光性溶解阻害剤は、単一物質でも、また複数の物質からなる混合物でも差し支えない。）とからなる感光性樹脂組成物を、エチルセロソルブアセテート等の汎用有機溶剤に溶解させたものを、第2層レジスト溶液として用いる。

次に上記感光性樹脂組成物を用いた二層レジス

ト法の概略を述べる。まず二層レジスト法の第1レジスト層としては、市販ポジ形レジスト(例えば、シップレイ社製 AZ 1350J、マイクロボジット1300シリーズ、東京応化製 C F P R-800等)をハードベークしたものや、ポリイミド樹脂(例えば、日立化成製 P I Q 等)が使用できる。これらの下地平坦化材は、基板の凹凸を十分に平坦化するとともに、第2レジスト層の露光光を十分に吸収し、かつ第2レジスト層の塗布、現像、リンス時に侵されることが全く無い。

これらの下地平坦化材をスピン塗布し、所定条件でハードベークしたものを第1レジスト層とする。この上に、上記第2層レジスト溶液をスピン塗布し、所定条件でプリベークして二層レジストを形成する(第1図(a))。次いで、上層(第2レジスト層)に、所望のパターン露光を施し、アルカリ現像液、例えば水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて、被照射部分のみを選択的に溶解させ、ポジ形のレジストパターンを上層に形成する。これを酸素プラズマによるドライエッ

チング(O_2 リアクティブイオンエッチングまたは O_2 R I Eと称する。)で処理すると、上層レジストパターンをマスクとして、下層(第1レジスト層)を加工することができる。この時、目的によって下層の加工形状を、 O_2 R I E中の酸素ガス圧(PO_2)により制御することが可能である。高アスペクト比の垂直形状を得るためには、比較的低い酸素ガス圧($PO_2 < 数 \text{ mtorr}$)が望ましく、また比較的高い酸素ガス圧($PO_2 > 数十 \text{ mtorr}$)では、テーパエッチ形状が可能である。以上のような二層レジストプロセスにより、少なくともアスペクト比3以上で、サブミクロンレベルの微細加工が容易にできる。

[作用]

まず本発明に関する感光性樹脂組成物において、一方の成分であるアルカリ可溶性有機ケイ素ポリマは、酸素プラズマ中でケイ素酸化物被膜を形成するため、 O_2 R I E耐性膜として機能する。他方、もう一つの主成分である感光性溶解阻害剤は、未露光部においては上記アルカリ可溶性有機

ケイ素ポリマのアルカリ可溶化を阻害し、露光部においては光分解により阻害剤自体がアルカリ可溶性となり、露光部全体をアルカリ現像液に溶解させる働きをする。従って、これら二つの主成分からなる感光性樹脂組成物は、二層レジスト法の上層レジスト(第2レジスト)として使用できる。即ち、半導体基板面上に適当な有機高分子材料からなる第1レジスト層を形成し、この上に上記感光性樹脂組成物からなる第2レジスト層を形成し、第2レジスト層を上述のようにパターンニングすると、この第2レジスト層が高い O_2 R I E耐性を持つのでこのパターンをマスクとして、第1レジスト層を O_2 R I Eによりドライエッチすることができる。

以上のようなプロセスにより、高アスペクト比のサブミクロンパターンが容易に形成できるものである。

[実施例]

以下、本発明の実施例のうち、いくつかについて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定さ

れるものではない。まず、本発明に使用する第2レジスト層形成用アルカリ可溶性ポリオルガノシルセスキオキサン系重合体の合成例を挙げる。

合成例1 p-ヒドロキシベンジル基がフェノール性水酸基を有する有機基であるアルカリ可溶性ポリオルガノシルセスキオキサン系重合体。
1.1 p-メトキシベンジルトリクロロシランの合成

攪拌機、冷却管、滴下ロートおよび塩酸トラップを備えた5ℓ三口フラスコを窒素置換する。フラスコに、塩化第一銅79g(0.80mol)とトリ-n-プロピルアミン1261g(8.80mol)を入れ、p-メトキシベンジルクロライド1256g(8.02mol)とトリクロロシラン1184g(8.74mol)の混合物を、窒素圧下攪拌しながら5時間かけて滴下する。フラスコ温度が室温に戻るまで熟成した後、ヘキサン1ℓを入れ、塩を析出させる。塩を濾過した後、減圧蒸留することにより目的物を1182g(4.62mol)得た。収率57.7%；沸点92℃/4mmHg；NMR(60MHz, CCl_4 ,

CH_2Cl_2 , δ 5.33), δ 2.93 (2H, s), δ 3.83 (3H, s), δ 6.86 (2H, d, $J=9\text{Hz}$), δ 7.15 (2H, d, $J=9\text{Hz}$)

1.2 ポリ(p-メトキシベンジルシルセスキオキサン)の合成

攪拌機、冷却管、滴下ロートおよび塩酸トラップを備えた 5ℓ三ツロフラスコに水 2ℓを入れる。トルエン 1ℓに溶解させたp-メトキシベンジルトリクロロシラン1182g (4.62mol)を攪拌しながら、1.5 時間で滴下し、ついで1.5 時間熟成する。混合物を分液ロートに移し、トルエン層を分離する。トルエンと水を蒸留により除いた後、上記加水分解生成物に水酸化カリウムの10重量%メタノール溶液12gを入れ、200℃で2時間加熱する。減圧加熱することにより、目的物を797g (4.60mol)得た。収率99.4%；数平均分子量1000~100000；NMR (60MHz, CDCl_3 , CH_2Cl_2 , δ 5.33), δ 1.95 (2H, br.s), δ 3.83 (3H, br.s), δ 6.80 (4H, br.s)；IR (νcm^{-1}) 2940, 2850,

1000~100000；NMR (60MHz, $\text{DMSO}-d_6$, CH_2Cl_2 , δ 5.68), δ 1.75 (2H, br.s), δ 6.61 (4H, br.s), δ 8.93 (1H, br.s), IR (νcm^{-1}) 3350, 1620, 1520, 1430, 1250, 1190, 1130, 1050, 845, 805, 760

1.4 ポリ(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン-co-p-メトキシベンジルシルセスキオキサン-co-p-トリメチルシロキシベンジルシルセスキオキサン)の合成

1.3 項記載のポリ(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン)の合成法において、メトキシ基をトリメチルシロキシ基に変換する反応試薬(トリメチルクロロシランとヨウ化ナトリウム)の量を減らすかあるいは熟成時間を短くすることにより、メトキシ基を任意の割合で残すことができる。また、トリメチルシロキシ基を加水分解により水酸基に変換する過程において、熟成時間を短くすると、トリメチルシロキシ基の約15%まではそのまま残すことができる。

1620, 1520, 1470, 1305, 1260, 1190, 1130, 1040, 845

1.3 ポリ(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン)の合成

攪拌機、冷却管、滴下ロートおよび塩酸トラップを備えた 5ℓ三ツロフラスコを窒素置換する。ポリ(p-メトキシベンジルシルセスキオキサン) 797g (4.60mol)をアセトニトリル 600mlに加熱溶解させてフラスコに入れ、ついでヨウ化ナトリウム1378g (9.20mol)を加える。窒素圧下加熱還流しながら、トリメチルクロロシラン 999g (9.20mol)を4時間で滴下する。窒素圧下加熱還流しながら18時間熟成した後、水200mlをゆっくり滴下し、ついで、水とアセトニトリルを加えて、さらに加熱還流を6時間行なう。アセトニトリル層を分離し、ついで、アセトニトリル層を亜硫酸水素ナトリウムと食塩の混合水溶液で洗い、水に滴下して再沈する。真空加熱により乾燥し、目的物を368g (2.31mol)得た。収率50.2%；数平均分子量

表1に、熟成時間を変えた時のポリ(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン-co-p-メトキシベンジルシルセスキオキサン-co-p-トリメチルシロキシベンジルシルセスキオキサン)におけるそれぞれの構成単位のモル%を示す。

表1 熱成時間を変えた時のポリ(p-ヒドロキシフェニルエチルシリセスキオキサン-co-p-メトキシフェニルシリセスキオキサン-co-p-トリメチルシリセスキオキサン)における構成単位のモル%

NO	-OMe- 変換反応の 熱成時間/h	-OSiMe ₂ - 変換反応の 熱成時間/h	R ₁ のモル%	R ₂ のモル%	R ₃ のモル%
1	8	6	85	15	0
2	12	6	96	4	0
3	17	5	99	0.5	0.5
4	18	0	85	0	15
5	18	4	97	0	3
6	3	0	40	45	15
7	5	0	60	25	15

スキオキサン)の合成

攪拌機、冷却管、滴下ロートおよび塩酸トラップを備えた200ml三口フラスコに水80mlを入れる。トルエン20mlに溶解させたp-メトキシフェニルエチルトリクロロシラン21.6g(80.0mmol)を攪拌しながら15分で滴下し、次いで1時間熱成する。混合物を分液ロートに移し、トルエン層を分離する。トルエンと水を蒸留により除いた後、上記加水分解生成物に水酸化カリウムの10重量%メタノール溶液0.21gを入れ、200℃で2時間加熱する。反応混合物をテトラヒドロフランに溶解させ、不溶物を濾過により除いた後、テトラヒドロフランを留去することにより目的物を7.9g(42mmol)得た。収率53%；数平均分子量1000~300000；NMR(60MHz, DMSO-d₆, TMS), δ 0.83(2H, br.s), δ 2.50(2H, br.s), δ 3.58(3H, br.s), δ 6.63(4H, br.s)

2.1 ポリ(p-ヒドロキシフェニルエチルシリセスキオキサン)の合成

合成例2 p-ヒドロキシフェニルエチル基がフェニル性水酸基を有する有機基であるアルカリ可溶性ポリオルガノシリセスキオキサン系重合体

2.1 p-メトキシフェニルエチルトリクロロシランの合成

p-メトキシシスチレン 36.7g(0.274mol)とトリクロロシラン 37.1g(0.274mol) Pyrex 管に入れる。次いで、塩化白金酸99.4mg、トリ-n-ブチルアミン81.0mgおよびp-メトキシシスチレン0.1888gから成るサスペンションを数滴Pyrex 管に加え、封管する。封管を80℃~100℃のオイルバスに入れ反応させた後、封管を開け、内容物を蒸留することにより目的物を40.0g(0.148mol)得た。収率54%；沸点84~85℃/2mmHg；NMR(60MHz, CCl₄, TMS), δ 1.48~1.76(2H, m), δ 2.62~2.88(2H, m), δ 3.6(3H, s), δ 6.61(2H, d, J=8.5Hz), δ 6.92(2H, d, J=8.5Hz)

2.2 ポリ(p-メトキシフェニルエチルシリセ

攪拌機、冷却管、滴下ロートおよび塩酸トラップを備えた100ml三口フラスコを窒素置換する。ポリ(p-メトキシフェニルエチルシリセスキオキサン)7.9g(42mmol)をアセトニトリル20mlに加熱溶解させてフラスコに入れ、次いでヨウ化ナトリウム18.9g(0.126mol)を加える。窒素圧下加熱還流しながら、トリメチルクロロシラン13.7g(0.126mol)を15分で滴下する。24時間熱成した後、水とアセトニトリルを滴下して、さらに6時間加熱還流を続ける。反応終了後、アセトニトリル層を分離し、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で洗う。ポリマのアセトニトリル溶液を20倍の水に滴下再沈させポリマを濾過する。真空加熱により乾燥して目的物を5.8g(34mmol)得た。収率81%；数平均分子量1000~300000；NMR(60MHz, DMSO-d₆, TMS), δ 0.93(2H, br.s), δ 2.60(2H, br.s), δ 6.67(4H, br.s), δ 9.08(1H, br.s)

2.4 ポリ(p-ヒドロキシフェニルエチルシリ

セスキオキサン-*co-p*-メトキシフェニルエチルシルセスキオキサン-*co-p*-トリメチルシロキシフェニルエチルシルセスキオキサン)の合成

2.3 項記載のポリ(*p*-ヒドロキシフェニルエチルシルセスキオキサン)の合成法において、メトキシ基をトリメチルシロキシ基に変換する反応試薬(トリメチルクロロシランとヨウ化ナトリウム)の量を減らすかあるいは熱成時間を短くすることにより、メトキシ基を任意の割合で残すことができる。また、トリメチルシロキシ基を加水分解により水酸基に変換する過程において、熱成時間を短くすると、トリメチルシロキシ基の約15%まではそのまま残すことができる。

表2に、熱成時間を変えた時のポリ(*p*-ヒドロキシフェニルエチルシルセスキオキサン-*co-p*-メトキシフェニルエチルシルセスキオキサン-*co-p*-トリメチルシロキシフェニルエチルシルセスキオキサン)におけるそれぞれ

表2 熱成時間を変えた時のポリ(*p*-ヒドロキシフェニルエチルシルセスキオキサン-*co-p*-メトキシフェニルエチルシルセスキオキサン-*co-p*-トリメチルシロキシフェニルエチルシルセスキオキサン)における構成単位のモル%

NO	$-\text{OSiMe}_2-\text{OSiMe}_2-$ の 熱成時間/h	$-\text{OSiMe}_2-\text{OH}$ の 熱成時間/h	R_1 のモル%	R_2 のモル%	R_3 のモル%
1	10	6	83	17	0
2	15	6	95	5	0
3	20	5	98	1	1
4	24	0	85	0	15
5	24	4	97	0	3
6	3	0	35	50	15
7	5	0	55	30	15

の構成単位のモル%を示す。

合成例3 *p*-ヒドロキシベンジル基と*p*-ヒドロキシフェニルエチル基がフェノール性水酸基を有する有機基であるアルカリ可溶性ポリオルガノシルセスキオキサン系重合体

3.1 ポリ(*p*-メトキシベンジルシルセスキオキサン-*co-p*-メトキシフェニルエチルシルセスキオキサン)の合成

攪拌機、冷却管、滴下ロートおよび塩酸トラップを備えた200ml三口フラスコに水80mlを入れる。トルエン20mlに溶解させた*p*-メトキシフェニルエチルトリクロロシラン10.8g(40mmol)と、*p*-メトキシベンジルトリクロロシラン10.2g(40mmol)を攪拌しながら15分で滴下し、次いで1時間熱成する。混合物を分液ロートに移し、トルエン層を分離する。トルエンと水を蒸留により除いた後、上記加水分解生成物に水酸化カリウムの10重量%メタノール溶液0.21gを入れ、200℃で2時間加熱する。反応混合物をテトラヒドロフランに溶解させ、不溶物を濾過により除いた後、テトラ

ヒドロフランを留去することにより目的物を5.3g得た。数平均分子量1000~300000; NMR (60MHz, DMSO-d₆, TMS), δ 0.72 (2H, br.s), δ 1.97 (2H, br.s), δ 2.37 (2H, br.s), δ 3.58 (6H, br.s), δ 5.57 (8H, br.s)。p-メトキシフェニルエチル基とp-メトキシベンジル基の比は約50:50であった。

3.2 ポリ(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン-co-p-ヒドロキシフェニルエチルシルセスキオキサン)の合成

攪拌機、冷却管、滴下ロートおよび塩酸トラップを備えた100ml三口フラスコを窒素置換する。3.1項記載のポリ(p-メトキシベンジルシルセスキオキサン-co-p-メトキシフェニルエチルシルセスキオキサン)5.0gをアセトニトリル15mlに加熱溶解させてフラスコに入れ、次いで、ヨウ化ナトリウム13.0gを加える。窒素圧下加熱還流しながら、トリメチルクロロシラン9.4gを15分で滴下する。窒素圧下加熱還流しながら50時間熟成した後、水20ml

を滴下し、次いで、アセトニトリルを加えて反応混合物をさらに6時間加熱還流する。反応終了後、反応混合物を分液ロートに移しアセトニトリル層を分離する。次いで、アセトニトリル層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液で洗う。アセトニトリル層を多量の水に滴下し、ポリマを濾過した後、真空加熱して目的物を3.9g得た。NMR (60MHz, DMSO-d₆, TMS), δ 0.78 (2H, br.s), δ 1.90 (2H, br.s), δ 2.45 (2H, br.s), δ 5.60 (8H, br.s), δ 8.97 (2H, br.s)

数平均分子量およびp-ヒドロキシベンジル基とp-ヒドロキシフェニルエチル基の割合は3.1項記載の前駆体と変らない。

この他、p-ヒドロキシベンジル基とp-ヒドロキシフェニルエチル基の割合を変えた共重合体は、p-メトキシベンジルトリクロロシランと、p-メトキシフェニルエチルトリクロロシランの加水分解時の割合により、任意に変えることができた。

3.3 ポリ(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン-co-p-ヒドロキシフェニルエチルシルセスキオキサン-co-p-メトキシベンジルシルセスキオキサン-co-p-メトキシフェニルエチルシルセスキオキサン-co-p-トリメチルシロキシベンジルシルセスキオキサン-co-p-トリメチルシロキシフェニルエチルシルセスキオキサン)の合成

3.2項記載のポリ(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン-co-p-ヒドロキシフェニルエチルシルセスキオキサン)の合成法において、メトキシ基をトリメチルシロキシ基に変換する反応試薬(トリメチルクロロシランとヨウ化ナトリウム)の量を減らすかあるいは熟成時間を短くすることにより、メトキシ基を任意の割合で残すことができる。また、トリメチルシロキシ基を加水分解により水酸基に変換する過程において、熟成時間を短くすると、トリメチルシロキシ基の約15%まではそのまま残すことができる。

但し、水酸基、メトキシ基およびトリメチルシロキシ基が、ベンジル基についているかあるいはフェニルエチル基についているかは特定できない。

表3に、3.1項記載のポリマと同様のポリマを使い、3.2項記載の試薬量で反応させた場合の水酸基含量、メトキシ基含量、トリメチルシロキシ基含量、それぞれの熟成時間依存性を示す。

表3 ポリマの水酸基含量、メトキシ基含量およびトリメチルシリル基含量の熱成時間依存性

NO	-OMe \rightarrow -OSiMe ₃ 変換反応の 熱成時間/h	-OSiMe ₃ \rightarrow -OH 変換反応の 熱成時間/h	-OHの セル%	-OMeの セル%	-OSiMe ₃ の セル%
1	20	6	85	15	0
2	30	6	95	5	0
3	40	5	99	0.5	0.5
4	50	0	85	0	15
5	50	4	97	0	3
6	5	0	38	47	15
7	10	0	53	32	15

用いたところ、合成例1の重合体の膜べり速度は23 μ /min、合成例2の重合体は40 μ /min、合成例3の重合体は33 μ /minであった。この時、一般に酸素プラズマ耐性が比較的高いとされている有機物、例えばPIQ（日立化成製）、OFP R-800（東京応化製）、AZ1350J（ヘキスト社製）等は約1220 μ /minの膜べり速度であった。また、上記重合体の膜べり速度は水酸基含有量にほとんど影響されなかった。

次に、上記合成例のアルカリ可溶性ポリオルガノシルセスキオキサン系重合体を用いた感光性樹脂組成物（第2レジスト層用感光性樹脂組成物）の例を示す。

組成物例1

合成例1.3項に示したポリ（p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン）80重量%と前述の1, 2-ナフトキノンジアジド誘導体XII 20重量%とをエチルセロソルブアセテートに溶解させ、固形物27重量%のレジスト溶液を作成した。次いで、上記レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピ

溶解性の検討

上記重合体の溶解性に関して、代表的汎用有機溶剤で調べた結果、水酸基含有量40%以上の重合体は、メタノール、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルアセトアミド、2-メチルシクロヘキサノン、酢酸イソアミル、メチルセロソルブ、ジメチルスルホキシドには溶解したが、トルエン、ヘキサン、四塩化炭素には不溶であった。一方、水溶液では、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液に溶解した。

酸素プラズマ耐性の検討

上記重合体の10重量%エチルセロソルブ溶液をシリコン基板上にスピンコーティング法により塗布し、100℃で30分間ブリベークして膜厚約0.2 μ mの重合体塗膜を形成した。続いて、バレル形アッシャーを用いて、酸素プラズマ（条件：酸素圧0.5torr, RF 300W）に20分間さらしたが、上記重合体は全く膜べりしなかった。しかし、平行平板型O₂R I E装置（条件：酸素圧20torr, RF 200W（14MHz）、カソードバイアス電圧-130V）を

ン塗布し、85℃で30分間ブリベークして1.0 μ m厚のレジスト膜を形成させた。これに種々の異なる照射量の光を露光し、東京応化製現像液NMD-3（2.38%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液）を0.45%に希釈したアルカリ現像液で1分間現像し、次いで1分間水洗した後、残存レジスト膜の厚みを測定した。そして、残存膜厚（規格化）を露光量（mJ/cm² at 365nm）に対してプロットし、残膜率ゼロとなる最少露光量（この値を感度と定義する）を求めたところ、約30mJ/cm²であり、高感度なポジ型フォトリソグロウであることが確認された。

組成物例2～36

組成物例1と同様にして、種々の組成物を検討した。組成物の成分、配合割合、現像条件および感度に関する具体的な値は、合成例1の重合体については表4に、合成例2の重合体については表5に、合成例3の重合体については表6にそれらをまとめた。

表 4 合成例 1 の重合体を用いた感光性樹脂組成物例

項 目	例	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
感光性樹脂組成物	合成例 1 の重合体 (重量%)	OH 含量 70% 体 (80)	OH 含量 85% 体 (80)	OH 含量 90% 体 (80)	O H 含 量 9 5 % 体									
	他の重合体 (重量%)	—											ノボラック樹脂 (24)	—
	感光性溶解阻害剤 (重量%)	XII								X, XI, XII エステル化率 88% (20)	X, XI, XII エステル化率 75% (20)	X, XI, XII エステル化率 67% (20)	X, XI, XII エステル化率 58% (20)	X, XI, XII エステル化率 75% (20)
現 像 条 件		0.63% NMD-3 60秒	0.55% NMD-3 60秒	0.50% NMD-3 60秒	0.45% NMD-3 60秒	0.37% NMD-3 60秒	0.40% NMD-3 60秒	0.42% NMD-3 60秒	0.50% NMD-3 60秒	0.45% NMD-3 60秒	0.45% NMD-3 60秒	0.45% NMD-3 60秒	0.45% NMD-3 60秒	0.45% aq. Me. NOH 60秒
感 度 (mJ/cm ² at 365nm)		50	50	40	30	50	35	30	30	30	30	50	20	50

表 5 合成例 2 の重合体を用いた感光性樹脂組成物例

項 目	例	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
感光性樹脂組成物	合成例 2 の重合体 (重量%)	OH 含量 100% 体 (80)	OH 含量 78% 体 (80)	OH 含量 67% 体 (80)	O H 含 量 9 8 % 体							
	他の重合体 (重量%)	—										ノボラック樹脂 (24)
	感光性溶解阻害剤 (重量%)	X, XI, XII エステル化率 75% (20)				XII (20)	X, XI, XII エステル化率 88% (20)	X, XI, XII エステル化率 67% (20)	X, XI, XII エステル化率 75% (20)			
現 像 条 件		0.70% NMD-3 60秒	0.81% NMD-3 60秒	0.93% NMD-3 60秒	0.70% NMD-3 60秒	0.70% NMD-3 60秒	0.70% NMD-3 60秒	0.70% NMD-3 60秒	0.79% NMD-3 60秒	0.74% NMD-3 60秒	0.66% NMD-3 60秒	0.70% NMD-3 60秒
感 度 (mJ/cm ² at 365nm)		35	40	50	35	35	35	55	30	33	40	30

表 6 合成例 3 の重合体を用いた感光性樹脂組成物例

項 目		26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
感 光 性 樹 脂 組 成 物	合成例 3 の 重合体 (重量%)	OH含量 100%体 (80)	OH含量 86%体 (80)	OH含量 73%体 (80)	O H 含 量 9 4 % 体							
	他の 重合体 (重量%)	ノボラック 樹脂 (24)										
	感光性溶解 阻害剤 (重量%)	X, XI, XII エステル化率75% (20)				XI (20)	X, XI, XII エステル化率88% (20)	X, XI, XII エステル化率67% (20)	X, XI, XII エステル化率75% (20)			
現 像 条 件		0.52% NMD-3 80秒	0.62% NMD-3 80秒	0.75% NMD-3 80秒	0.52% NMD-3 80秒	0.52% NMD-3 80秒	0.52% NMD-3 80秒	0.52% NMD-3 80秒	0.58% NMD-3 80秒	0.55% NMD-3 80秒	0.48% NMD-3 80秒	0.52% NMD-3 80秒
感 度 (mJ/cm ² at 365nm)		35	42	55	35	35	35	55	30	32	40	30

次に二層レジスト法の実施例について述べる。

実施例 1

まず、シリコンウエハ上に第1レジスト層として OFPR-800(東京応化製)を 2 μ m 厚にスピン塗布し、90℃で30分、200℃で30分ベークし(以下、これを“ハードベーク OFPR-800”と略称する。)、次いで、第2レジスト層として前述の感光性樹脂組成物例 1 の組成物を前記と同様にして 1 μ m 厚に成膜した。

第2レジスト層のバターニングは、COBILT AF 2800Hを用いて密着露光により行なった。ここで、現像液は前述の組成物例 1 に使用した現像液を用い、現像時間は 3分とした。また、最適露光量は便宜上 1 μ m lines & spaces が 1:1 に転写される露光量とした。本実施例においては、最適露光量は 80mJ/cm² at 365nm であった。

次に、上記第2レジスト層のパターンをマスクとして、第1レジスト層を 0.5RIE(平行平板型 RIE装置:酸素圧 1atorr, RFPWR 0.64 mW/cm

(7MHz)、20~30分)によりバターニングした。その結果、サブミクロンレベルのパターン寸法でアスペクト比 3 以上の垂直段差形状を持つレジストパターンが精度よく得られた。この時、第2レジストパターンから第1レジストパターンへの寸法変換差は 0.1 μ m 以下であった。

実施例 2~36

実施例 1 と同様にして、表 4、5、6 に示した感光性樹脂組成物を用い、二層レジスト法を試みたところ、いずれにおいても、サブミクロンレベルのパターン寸法でアスペクト比 3 以上の垂直段差形状を持つ微細レジストパターンを得ることができた。実施例 2~36 を表 7 にまとめる。

表 7 二層レジスト法の実施例

項目	実施例	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
第1レジスト層 (2 μ m)		ハードベーク OFPR-800																	
第2レジスト層 (1 μ m) (感光性樹脂組成物例No)		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
露光条件		実施例1と同じ露光装置による密着露光																	
最適露光量 (mJ/cm ² at 365nm)		135	135	105	80	135	95	80	80	80	80	135	55	135	95	105	135	95	95
現像・リンス条件		感光性樹脂組成物に対応した濃度の現像液(表4、5、6参照) 3分浸漬 純水 1分浸漬																	
O ₂ RIE条件		平行平板型ドライエッチング装置(実施例1と同じ)使用 O ₂ 圧力: 0.4Pa RF出力: 200W(7MHz)																	

項目	実施例	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
第1レジスト層 (2 μ m)		ハードベーク OFPR-800																
第2レジスト層 (1 μ m) (感光性樹脂組成物例No)		20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
露光条件		実施例1と同じ露光装置による密着露光																
最適露光量 (mJ/cm ² at 365nm)		95	145	80	90	105	80	95	110	145	95	95	95	145	80	85	105	80
現像・リンス条件		感光性樹脂組成物に対応した濃度の現像液(表4、5、6参照) 3分浸漬 純水 1分浸漬																
O ₂ RIE条件		平行平板型ドライエッチング装置(実施例1と同じ)使用 O ₂ 圧力: 0.4Pa RF出力: 200W(7MHz)																

【発明の効果】

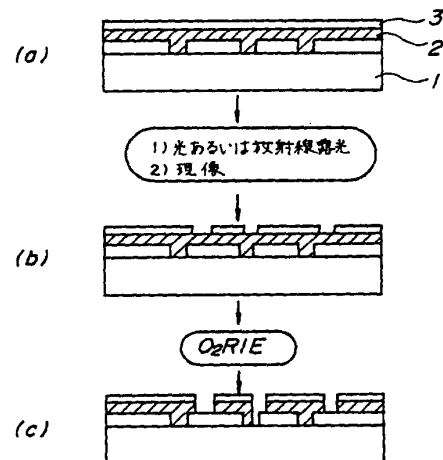
以上述べたように、本発明によれば、サブミクロンレベルのパターン寸法で高アスペクト比の微細レジストパターンが精度よく得られる。しかも、現在半導体プロセスにおいて主流を占めているアルカリ現像プロセスをそのまま適用できるので、実用上極めて有利であり、半導体素子等の製造プロセスにとって非常に有力な技術である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は二層レジスト法を用いたリソグラフィプロセスの概略図である。

1…半導体基板、2…有機高分子材料被膜(第1レジスト層)、3…光および放射線感光性高分子膜(第2レジスト層)。

第1図



- 1: 半導体基板
2: 有機高分子材料被膜(第1レジスト層)
3: 光および放射線感光性高分子膜(第2レジスト層)

出願人 株式会社 日立製作所
代理人 井理士 富田 和子